

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 289 596

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 74 36398

(54)

Carburant pour moteurs.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). C 10 L 1/16.

(22)

Date de dépôt 31 octobre 1974, à 14 h 33 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 22 du 28-5-1976.

(71)

Déposant : Société dite : TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, résidant aux
Etats-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet René G. Dupuy et Jean M. L. Loyer, 14, rue La Fayette, 75009 Paris.

La présente invention concerne un carburant pour moteurs.

Les dépôts charbonneux qui se forment sur les lumières et les soupapes d'admission des moteurs à combustion interne à pistons à allumage par étincelle et à leur voisinage, gênent considérablement 5 le bon fonctionnement et le rendement, et réduisent la longévité du moteur. Lorsque ces dépôts s'accumulent, le moteur présente une perte de puissance importante, un mauvais ralenti, et éventuellement, il se produit un grillage des sièges et des portées des soupapes. Lorsque les dépôts continuent à s'accumuler, des fragments 10 charbonneux durs se séparent et sont entraînés dans la chambre de combustion du moteur où ils peuvent endommager mécaniquement le piston et les segments.

On a beaucoup travaillé pour déterminer la nature et la cause des dépôts qui se forment sur les soupapes d'admission et au voisinage des lumières des moteurs à essence. Ces dépôts sont constitués 15 par les sous-produits de combustion du carburant et de la décomposition de l'huile lubrifiante. Les agents améliorant l'indice de viscosité que renferment les huiles pour moteurs de qualité supérieure, qui se décomposent dans les conditions où fonctionne 20 le moteur, et forment des produits qui se comportent comme des liants pour les dépôts, tels que les agents améliorant l'indice de viscosité, de type polyméthacrylate, sont considérés comme une cause prépondérante de ce problème.

Une solution récente de ce problème a été la découverte que les 25 polymères constitués à partir d'oléfines de bas poids moléculaires, dont les poids moléculaires sont compris entre environ 500 et 3 500, empêchent ou inhibent remarquablement la formation des dépôts sur les soupapes et lumières d'admission des moteurs à combustion interne. Plus particulièrement, des essences composées 30 renfermant environ 0,01 à 0,20 % en volume d'un polymère formé à partir d'un hydrocarbure insaturé en C₂ à C₆, et dont le poids moléculaire est compris dans la gamme indiquée, empêchent ou réduisent considérablement la formation des dépôts sur les soupapes et les lumières d'admission.

Bien que ces essences composées aient eu un grand succès commercial, la conception des moteurs et les conditions de fonctionnement subissent des changements rapides pour s'adapter aux normes légales strictes relatives aux émissions. Parmi ces changements figurent l'utilisation de températures plus élevées de fonctionnement du moteur, et le respect des normes relatives aux émissions 40

rapidement après un démarrage à froid. On sait que les polymères précédemment indiqués sont particulièrement sensibles aux températures élevées dans la tubulure d'admission du moteur, et qu'une partie de l'additif polymère peut se décomposer en tendant à former des dépôts dans la tubulure d'admission, et ne peut donc empêcher des dépôts des soupapes et des lumières d'admission du moteur.

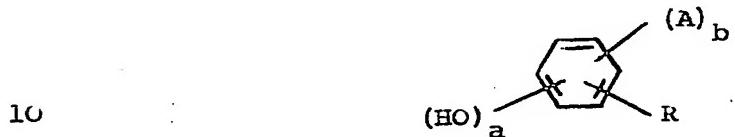
Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 502 451 décrit un carburant composé pour moteurs à combustion interne à quatre cycles à allumage par étincelle auquel on a ajouté des polymères dérivant d'un hydrocarbure insaturé en C₂ à C₆, pour empêcher ou réduire les dépôts des soupapes et lumières d'admission.

Le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 671 117, décrit un procédé de préparation d'un composé aromatique hydroxylé et alkylé, tel qu'un alkylphénol, par alkylation d'un phénol avec une oléfine polymère dont la chaîne renferme 16 à 30 atomes de carbone, en présence d'un catalyseur. Les alkylphénols obtenus sont des intermédiaires utiles pour préparer des additifs pour huile lubrifiante et des détergents sulfonés.

L'invention concerne un nouveau carburant composé pour moteurs, constitué d'un mélange d'hydrocarbures bouillant dans la gamme de l'essence, renfermant une petite quantité d'un phénol alkylé ou substitué par un radical hydrocarboné aliphatique de poids moléculaire élevé, le radical hydrocarboné aliphatique ayant un poids moléculaire moyen compris dans la gamme d'environ 500 à 3 500. Une essence composée renfermant une petite quantité d'un phénol alkylé ou substitué par un radical hydrocarboné aliphatique, non seulement empêche ou inhibe la formation des dépôts sur les soupapes et lumières d'admission d'un moteur à essence, mais de plus, présente une amélioration surprenante des performances dans un moteur conçu pour fonctionner à des températures nettement plus élevées, avec un minimum de décomposition et de formation de dépôts dans la tubulure du moteur.

Le carburant composé pour moteurs de l'invention est constitué d'un mélange d'hydrocarbures bouillant dans la gamme de l'essence, renfermant environ 0,01 à 0,25 % en volume par rapport à la décomposition, d'un phénol alkylé ou substitué par un radical hydrocarboné aliphatique de poids moléculaire élevé, dans lequel le radical hydrocarboné aliphatique ou radical alkyle a un poids moléculaire moyen compris dans la gamme d'environ 500 à 3 500. Dans

un mode de réalisation particulièrement préféré, le radical hydrocarboné aliphatique a un poids moléculaire moyen compris entre environ 750 et 1 500 et mieux entre environ 800 et 1 200. Le phénol substitué par un radical hydrocarboné aliphatique de poids moléculaire élevé ou phénol alkylé utilisé dans l'invention correspond de façon générale à la formule suivante :



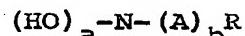
où a est égal à 1 ou 2, A représente un radical alkyle inférieur renfermant 1 à 4 atomes de carbone, b est égal à 0 ou 1 et R est un radical hydrocarboné aliphatique de poids moléculaire élevé compris en moyenne entre environ 500 et 3 500. Bien entendu, dans la formule ci-dessus, les valences libres résiduelles du noyau aromatique sont satisfaites par des atomes d'hydrogène.

Les composés ci-dessus dérivent de phénols. On entend ici par "phénols" des hydrocarbures aromatiques hydroxylés. Les phénols utiles comme composés de départ pour préparer les composés ci-dessus sont des hydrocarbures aromatiques mononucléaires monohydroxylés ou polyhydroxylés. On peut citer parmi ces composés, le phénol, le crésol, le xylénol, l'hydroquinone, le pyrogallol et d'autres mono et diphénols. On peut utiliser comme composants phénoliques des composés correspondants, comportant des radicaux alkyles de bas poids moléculaire, tels que les alkyl(C_1 à C_4)phénols. On préfère dans la réaction utiliser le phénol comme composé aromatique hydroxylé.

Les hydrocarbures aliphatiques qu'on utilise pour préparer le phénol substitué par un radical hydrocarboné aliphatique de poids moléculaire élevé, sont des hydrocarbures aliphatiques naturels ou synthétiques quelconques ayant un poids moléculaire compris dans la gamme d'environ 500 à 3 500. On peut donc obtenir ces composés à partir d'huiles minérales, d'autres hydrocarbures naturels ou des matières organiques. On peut également les préparer par synthèse. Par exemple on peut utiliser les polymères et copolymères, ou polymères ou copolymères hydrogénés correspondants, obtenus par polymérisation d'hydrocarbures oléfiniques tels que les oléfines en C_2 à C_6 , ayant le poids moléculaire indiqué. L'éthylène, 40 le propylène, le butylène-1,2, l'isobutylène et le butylène-2,3

sont particulièrement utiles pour préparer des hydrocarbures aliphatiques appropriés. La préparation et le rôle dans l'essence d'une telle catégorie de polymères oléfiniques sont décrits dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 502 451. L'hydrocarbure 5 aliphatique fixé au phénol substitué est généralement saturé; cependant, le radical hydrocarboné aliphatique et le phénol substitué peuvent comporter une faible proportion d'insaturation oléfinique sans effets indésirables.

On connaît de nombreux procédés pour préparer des composés aromatiques hydroxylés substitués par un radical hydrocarboné aliphatique ou phénols alkylés ci-dessus et ces procédés conviennent tous à la préparation de l'additif de l'essence composée de l'invention. Un procédé particulièrement efficace de préparation d'un phénol substitué par un radical hydrocarboné aliphatique, consiste 15 à faire réagir un phénol avec un polymère oléfinique ayant un poids moléculaire déterminé, en présence d'un catalyseur constitué de chlorure d'aluminium et d'acide sulfurique. On peut effectuer cette réaction à une température comprise entre environ 60 et 100°C, en utilisant un rapport molaire du phénol ou de l'hydrocarbure aromatique hydroxylé à l'oléfine polymère, compris entre 20 1/0,1 et 1/0,3. Les détails de ce procédé d'alkylation d'un hydrocarbure aromatique hydroxylé, figurent dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 671 117. Un phénol substitué par un radical hydrocarboné aliphatique de poids moléculaire élevé préféré, correspond 25 à la formule suivante :



où N représente un noyau aromatique monocyclique, a est égal à 1, b est égal à 0 et R représente un radical hydrocarboné aliphatique ayant un poids moléculaire d'environ 500 à 3 500.

30 On préfère tout particulièrement un phénol substitué par un radical hydrocarboné aliphatique de poids moléculaire élevé, correspondant à la formule :



35

où R a la signification précédemment indiquée.

Le carburant de base de l'invention est constitué d'un mélange d'hydrocarbures bouillant dans la gamme de l'essence. Ce carburant de base peut être constitué de paraffines à chaîne droite ou ramifiée, de cycloparaffines, d'oléfines et d'hydrocarbures aromatiques 40

ou d'un quelconque de leurs mélanges. Ce carburant de base peut provenir de naphta de distillation directe, d'essence de polymérisation, d'essence naturelle ou d'hydrocarbures de craquage catalytique ou thermique et de produits de reformage catalytique. La position du carburant de base n'a pas d'importance stricte et l'indice d'octane du carburant de base n'a pas d'effet sur l'invention.

On peut mélanger le carburant de base avec les additifs utilisés normalement pour préparer un carburant pour moteurs. Par exemple, on peut ajouter au carburant de base un additif anti-détonant tel qu'un composé de plomb-tétral alkyle comme le plomb-tétrathéyle, le plomb-tétraméthyle et leurs mélanges. L'additif au plomb-tétrathéyle du commerce qu'on utilise pour les carburants pour moteurs d'automobiles renferme un mélange de chlorure d'éthylène et de bromure d'éthylène qui se comporte comme un agent d'épuration éliminant le plomb des chambres de combustion des moteurs. Le carburant composé peut également renfermer des additifs classiques dégivreurs, des inhibiteurs de corrosion, des colorants et similaires, classiques.

On prépare le nouveau carburant composé de l'invention en mélangeant une quantité appropriée du composé aromatique hydroxylé alkylé ou phénol alkylé à l'essence de base. On utilise l'additif à une concentration comprise entre environ 0,01 à 0,25 % en volume par rapport à la totalité de la composition de carburant. On obtient de très bons résultats lorsque la concentration de l'additif est comprise dans la gamme d'environ 0,03 à 0,15 % en volume, et mieux entre environ 0,05 et 0,12 % en volume.

Les exemples non limitatifs suivants illustrent la préparation de phénols substitués par un radical hydrocarboné aliphatique, utiles comme additifs dans l'invention.

Exemple I

On introduit 141 g (1,5 mole) de phénol dans un réacteur de 1 litre. On mélange au phénol environ 26 g d'un catalyseur constitué de chlorure d'aluminium et d'acide sulfurique et on chauffe le mélange à 60°C. On ajoute au contenu du réacteur 425 g de polypropylène ayant un poids moléculaire moyen d'environ 850 (polymère A) dissous dans 100 ml d'heptane. On poursuit la réaction à 80°C pendant 5 heures, puis on arrête le chauffage. On ajoute 150 ml d'acide chlorhydrique à 50 % pour hydrolyser le catalyseur. On laisse le mélange refroidir à la température ordinaire et on

sépare la couche organique de la couche aqueuse. On chasse l'excès de phénol de la couche organique par lavage avec 8 portions de 200 ml d'une solution salée chaude. On chauffe à reflux la couche organique lavée, avec un mélange de 100 ml d'éthanol à 95 % et 5 50 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. On neutralise la solution avec 65 ml d'acide chlorhydrique concentré. On sépare les couches et on ajoute 200 ml d'éther. On lave deux fois la solution éthérée avec une solution salée, on sépare les couches et on élimine l'éther par évaporation. On chauffe le résidu polymère 10 à 180°C sous une pression de 4 mm de mercure, pour éliminer le phénol n'ayant pas réagi éventuellement présent. On obtient 380 g de produit ayant les propriétés suivantes :

TABLEAU I

	<u>Produit d'addition du polymère et du phénol.</u>	<u>Polymère A n'ayant pas réagi</u>
15		
Poids moléculaire moyen	849	850
Viscosité cinétique à 98,9°C (Méthode Furol)	125	80,9
20 % pondéral de phénol (IR) ¹	4,9-6,1	-
% pondéral de phénol (RMN) ¹	5,9	-
Indice d'hydroxyle	28	-

1) Phénol fixé au polymère

Exemple II

25 On fait réagir en opérant comme dans l'exemple I ci-dessus, environ 350 g de phénol et environ 1 060 g de polypropylène ayant un poids moléculaire moyen d'environ 850. On récupère environ 970 g de produit ayant les propriétés suivantes :

TABLEAU II

	<u>Produit d'addition du polymère et du phénol</u>
30	
Poids moléculaire moyen	925
Viscosité cinétique à 98,9°C	102
% pondéral de phénol (IR)	2-2,5
35 % pondéral de phénol (RMN)	3,3
Indice d'hydroxyle	22

On compare la stabilité thermique du phénol alkylé obtenu au polypropylène polymère n'ayant pas réagi en plaçant environ 35 mg des polymères à étudier sur une petite plaque de verre, et en les 40 étalant régulièrement sur la surface en mélange avec une ou deux

gouttes d'heptane. On évapore l'heptane et on place la plaque dans une étuve à 180°C pendant une à deux heures. On retire la plaque de l'étuve et on dissout les échantillons ayant subi le traitement thermique dans 0,200 ml de chloroforme et on détermine le spectre infrarouge des solutions à la longueur d'ondes de 5,8 μm . Les résultats figurent dans le tableau suivant :

TABLEAU IIITest d'oxydation à l'étuve à 180°C.

<u>Absorbances à 5,8 μm</u>			
<u>10 Durée de séjour à 180°C (h)</u>	<u>Produit de l'Exemple I</u>	<u>Produit de l'Exemple II</u>	<u>Polymère A n'ayant pas réagi</u>
1	0,121	0,160	0,500
2	0,125	0,280	0,460

Les résultats ci-dessus montrent que le phénol substitué par un radical alkyle de poids moléculaire élevé de l'invention est bien plus stable vis-à-vis de l'oxydation à température élevée que le polymère A constitué de polypropylène n'ayant pas réagi.

Pour démontrer que le phénol doit être lié au polymère pour que la stabilité vis-à-vis de l'oxydation du polymère soit accrue, on prépare des solutions de phénol à 1,6 à 3,3 % dans du polypropylène ayant un poids moléculaire d'environ 850 (polymère A) et on soumet ces solutions au test d'oxydation à l'étuve précédemment indiqué. Les résultats de ce test figurent dans le tableau suivant:

TABLEAU IVRésultats du test d'oxydation à l'étuve à 180°C

<u>Absorbance à 5,8 μm</u>			
<u>Heures de chauffage à 180°C</u>	<u>1,65 % de phénol dans le polymère A</u>	<u>3,3 % de phénol dans le polymère A</u>	
1	0,670		0,620
2	0,615		0,615

La comparaison des résultats ci-dessus avec les résultats du tableau III montre qu'un mélange de phénol et de polypropylène (polymère A) ne présente pas la stabilité vis-à-vis de l'oxydation que possède le polymère alkylé de l'invention.

Une caractéristique particulière du phénol alkylé de l'invention est qu'il ne se décompose pas ni ne forme de dépôts excessifs dans les tubulures d'admission des moteurs. Ceci est démontré par l'utilisation des compositions de l'invention et d'un carburant composé comparatif dans le "Convolute Manifold Test".

Le Convolute Manifold Test est un test conçu pour évaluer la

tendance des carburants et des additifs pour carburants à former des systèmes amorçant les dépôts. On effectue ce test sur un moteur à soupapes latérales à un seul cylindre à 4 temps MAJ Onan. Le moteur est couplé à un moteur à induction triphasé à vitesse constante (1 725 tr/mn) et la puissance est indiquée par un wattmètre.

Une tubulure contournée est montée entre le carburateur et la lumière d'admission du moteur monocylindrique et a un diamètre de 22 mm. Pendant l'essai, on maintient la température de la surface de la tubulure à environ $177 \pm 1,7^\circ\text{C}$, en utilisant un régulateur raccordé à des bandes chauffantes entourant la tubulure. On fait tourner le moteur pendant 20 heures en utilisant le carburant composé à étudier. Lorsque cette période s'est écoulée, on démonte la tubulure contournée, on l'ouvre et on la nettoie de la façon suivante : on élimine les dépôts de la tubulure en humidifiant avec du benzène et en brossant avec une brosse à poils raides. On gratte les matières insolubles avec une lame d'alliage de béryllium et de cuivre et on les ajoute aux produits de lavage. On recueille les liquides de lavage dans un récipient propre taré, on évapore le solvant à sec et on détermine le poids des dépôts en arrondissant au mg le plus voisin.

On lave les dépôts avec du pentane et on filtre sur un papier filtre Whatman n° 4. On évapore le filtrat à sec et on pèse les dépôts obtenus au mg le plus voisin, comme ci-dessus. On soustrait le poids des dépôts du deuxième stade du poids des dépôts d'origine, la différence représentant le poids des dépôts insolubles dans le pentane. Dans certains des essais, on utilise l'iso-octane comme carburant de base et dans le reste des essais, on utilise un supercarburant composé du commerce. Les résultats du Convolute Manifold sont figurés dans le tableau ci-dessous. (Voir tableau V page n° 9).

Dans le cas de l'essence du commerce, l'utilisation du produit de l'invention dans les essais 2 et 3 diminue de 3 à 4 fois ou plus, les dépôts totaux ou les dépôts insolubles dans le pentane.

On obtient des résultats semblables lorsqu'on utilise l'iso-octane comme carburant de base. Dans cette série d'essais, les essais 6 à 8 montrent une amélioration remarquable par rapport aux essais 4 et 5.

Les essais précédents montrent que l'invention fournit une essence composée pouvant être utilisée dans les moteurs à essence modernes fonctionnant à température élevée et qui, de façon surprenante, réduit considérablement les dépôts dans les moteurs.

TABLEAU VRésultats du "Convolute Manifold Test"

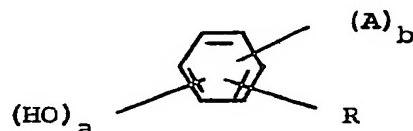
Essai (1)	Carburant composé	Dépôts totaux (mg)	Dépôts insolubles dans le pentane (mg)
5	1 Essence A du commerce + 0,075% en volumes de polypropylène-850 (Polymère A)	1128	560
10	2 Essence A du commerce + 0,065% en volumes du produit de l'exemple II	231	112
15	3 Essence A du commerce + 0,065% en volumes du produit de l'exemple II	340	34
20	4 Iso-octane + 0,075% en volumes de polymère A (2)	1088	527
25	5 Iso-octane + 0,075% en volumes de polymère A (2)	870	654
30	6 Iso-octane + 0,075% en volumes de produit de l'exemple I (2)	303	24,3
	7 Iso-octane + 0,075% en volumes de produit de l'exemple I	234	3,0
	8 Iso-octane + 0,075% en volumes de produit de l'exemple II	215	20,3

(1) On effectue tous les essais avec une température en surface de la tubulure de 204°C, sauf dans l'essai 3, où la température est de 177°C.

(2) Ces carburants renferment des quantités identiques du même additif antirouille, détergent de carburateur et lubrifiant pour hauts de cylindres classiques, en plus de quantités équivalentes de polymère A n'ayant pas réagi ou du produit indiqué de l'invention.

REVENDICATIONS

- 1 - Carburant composé pour moteurs, constitué d'un mélange d'hydrocarbures bouillant dans la gamme de l'essence, caractérisé en ce qu'il renferme d'environ 0,01 à 0,25 % en volume par rapport à la totalité de carburant composé, d'un phénol substitué par un radical hydrocarboné aliphatique saturé de formule :



où a est égal à 1 ou 2, A représente un radical aliphatique inférieur renfermant 1 à 4 atomes de carbone, b est égal à 0 ou 1 et R est un radical hydrocarboné aliphatique ayant un poids moléculaire moyen d'environ 500 à 3 500.

- 15 2 - Carburant composé pour moteurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que A est un radical méthyle.

- 3 - Carburant composé pour moteurs selon la revendication 1, caractérisé en ce que le phénol substitué a pour formule :



où R représente un radical hydrocarboné aliphatique ayant un poids moléculaire d'environ 500 à 3 500.

- 25 4 - Carburant composé pour moteurs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R a un poids moléculaire moyen compris entre environ 750 et 1 500.

- 5 - Carburant composé pour moteurs selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que R dérive du polypropylène ou du polyisobutylène.

- 30 6 - Carburant composé pour moteurs selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que R dérive d'un mélange de polyoléfines polymères.

